Oxydation der Essigsäure und ihrer Monohalogen-Substitutionsprodukte mit Persulfat

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Leandro Panizzon

aus Como (Italien)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Oxydation der Essigsäure und ihrer Monohalogen-Substitutionsprodukte mit Persulfat

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Leandro Panizzon

aus Como (Italien)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Juni 1932.

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
Dekan.

Herrn *Leandro Panizzon* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 21. Juni 1932 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Juni 1932 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der anorganisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV, Fasciculus Quartus und Quintus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0028

Die Oxydation von Essigsäure und Acetat mit Persulfat.

1. Einleitung.

Den Ausgangspunkt zu der nachfolgenden Untersuchung bildete die Frage, welche Analogien zwischen der Oxydation der Fettsäuren mit Persulfat einerseits und ihrem Verhalten an der Anode andrerseits bestehen. *M. A. Gordon*[1]) oxydierte mit Essigsäure angesäuerte Acetatlösungen mit Persulfat und erhielt dabei Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen und Methan; er hat seine Untersuchung auf die Gase beschränkt. Die Bildung von Äthan beweist, dass Persulfat imstande ist, die *Kolbe*'sche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese auf rein chemischem Wege zu bewirken. *Fr. Fichter* und *Heinrich Lapin*[2]) oxydierten Kaliumacetat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Kaliumpersulfat und wiesen als Oxydationsprodukt unter anderem Methylalkohol nach; sie haben damit die elektrochemische Alkoholbildung von *Hofer* und *Moest* nachgeahmt. Indes ist der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpersulfat recht verwickelt, auch bei Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht aus Acetat Methan, aus Propionat neben Äthylalkohol und Äthylen Äthan usw.

Methan bildet sich nun aber auch bei elektrochemischer Durchführung der *Kolbe*'schen Äthansynthese unter bestimmten Bedingungen; *E. Baur*[3]) erhielt mit kommutiertem Gleichstrom etwa gleiche Raumteile Methan und Äthan nebeneinander, und *O. J. Walker* und *N. Shukla*[4]) zeigten, dass mit ununterbrochenem Gleichstrom bei hoher Konzentration an Acetat und bei niedriger Stromdichte viel Methan auftritt, unter Umständen 2 und mehr Vol. Methan auf 1 Vol. Äthan.

Nach ganz anderen Gesichtspunkten und nach ganz anderen Methoden forschend fanden *E. Baur* und *A. Rebmann*[5]) bei der Photolyse von angesäuertem Acetat in Gegenwart von Uranylsalzen Methan. Neuerdings ist die photochemische Zersetzung der Fettsäuren ausführlich untersucht worden von *L. Farkas* und *O. H. Wansbrough*[6]). Die Bildung von Methan aus Essigsäure kann dabei formuliert werden als direkter Zerfall:

$$CH_3 \cdot COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2, \qquad (1)$$

[1]) J. Phys. Chem. **18**, 56 (1914).
[2]) Helv. **12**, 993 (1929).
[3]) Z. El. Ch. **29**, 105 (1923).
[4]) Faraday **27**, 35 (1931).
[5]) Helv. **5**, 232 (1922).
[6]) Z. El. Ch. **38**, 108 (1932).

doch ist eine derartige Auffassung[1]) kaum gerechtfertigt für die Bildung von Methan durch Elektrolyse oder durch die Einwirkung von Persulfat: denn dort handelt es sich um Oxydationen, und die Bildung von Methan aus Essigsäure durch einen Oxydationsvorgang setzt voraus, dass mit der Reduktion von Methyl zu Methan eine entsprechend weitgehende und leicht verlaufende Oxydation anderer Reaktionsteilnehmer gekoppelt ist.

Bei der Photolyse der Essigsäure verläuft bei Gegenwart von Uranylsalzen neben der Methanbildung die *Kolbe*'sche Äthansynthese, die *Baur* und *Rebmann* in voller Übereinstimmung mit unseren Anschauungen als Oxydation auffassen. Es wäre darum durchaus gerechtfertigt, auch die photochemische Methanbildung als Ergebnis einer Oxydation zu betrachten.

Um die Möglichkeit der Bildung von Methan durch Oxydation der Essigsäure nach allen Seiten zu beleuchten, haben wir schliesslich auch die Essigpersäure in den Kreis der Untersuchung einbezogen, weil nach der vielfach vorgetragenen Theorie die Peroxyde und Persäuren bei der Elektrolyse der Fettsäuren und ihrer Salze als Zwischenprodukte eine wichtige Rolle spielen.

2. Oxydation von Acetaten mit Persulfaten in alkalischer Lösung.

Wie eben erwähnt, ist die Oxydation von Essigsäure und von Acetat durch Persulfat schon mehrfach untersucht worden, aber nie wirklich erschöpfend, unter Bestimmung sämtlicher gasförmiger und gelöster Produkte. Um volle Klarheit über den Verlauf der Reaktion zu erlangen, haben wir eine Bilanz über sämtliche Ausgangsmaterialien und über sämtliche Endprodukte aufgestellt. Dabei war auch eine ältere Untersuchung von *C. Moritz* und *R. Wolffenstein*[2]) zu berücksichtigen, wonach aus Essigsäure (50 g) mit Kaliumpersulfat (120 g) in wässriger Lösung (300 cm^3) bei achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade Bernsteinsäure (0,8 g) entsteht. Wir haben uns zunächst überzeugt, dass in alkalischer Lösung alle von *Moritz* und *Wolffenstein*, von *M. A. Gordon* und von *Fichter* und *Lapin* beschriebenen Reaktionsprodukte stets gleichzeitig sich bilden; wir hatten somit zu bestimmen: Kohlendioxyd, Methan, Methylalkohol, Äthylen, Kohlenoxyd und Bernsteinsäure.

Als Alkali wählten wir Kaliumcarbonat; damit führt man freilich einen Bestandteil, Kohlendioxyd, in die Mischung ein, der selbst bestimmt werden soll, aber es geschieht in Form eines reinen Salzes in genau bekannter Menge; ausserdem begünstigt gerade Kaliumcarbonat erfahrungsmässig die Reaktion nach *Hofer* und *Moest*.

[1]) *E. Baur* und *A. Rebmann* bezeichnen die Methanbildung als eine Photokatalyse; auch *M. A. Gordon* betrachtet die Bildung von Methan durch Persulfat als eine Katalyse der Essigsäure.

[2]) B. **32**, 2534 (1899).

Wir legten unseren Versuchen die Gleichung der letztgenannten Reaktion

$$KOOC \cdot CH_3 + K_2S_2O_8 + K_2CO_3 + H_2O = CH_3 \cdot OH + 2\,K_2SO_4 + KHCO_3 + CO_2 \quad (2)$$

zu Grunde[1]) und verwendeten je $^1/_{10}$ Mol der 3 Salze, nämlich 2,455 (ber. 2,4532) g Kaliumacetat (geschmolzen, um es sicher wasserfrei zu haben), 6,76 (ber. 6,758 g) Kaliumpersulfat und 3,514 g (98,33-proz.) (ber. 3,4552) Kaliumcarbonat, die in 15 cm³ Wasser gelöst wurden.

Es ist nicht bequem, die 6 genannten Reaktionsprodukte in einer einzigen Portion zu bestimmen; darum wurden verschiedene Portionen immer mit denselben Mengen angesetzt, unter möglichst gleichartiger und gleichlang (4 Stunden) dauernder Erhitzung auf dem Wasserbad, wobei wir uns durch häufige Wiederholung von der Gleichmässigkeit der allerdings in gewissen Grenzen schwankenden Werte überzeugten.

a) Bestimmung des während der Reaktion entwickelten Kohlendioxyds.

Die Mischung der Salze befand sich in einem Rundkolben mit seitlichem Rohransatz am Halse; dieser trug einen Rückflusskühler, aus dem die Gase durch ein nach unten führendes, mehrfach gebogenes Glasrohr und durch ein Calciumchloridrohr in einen gewogenen Kaliapparat gelangten. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde durch ein in den Hals des Kolbens eingeführtes Glasrohr kohlendioxydfreie Luft durchgesaugt, um die Reste von Kohlendioxyd herauszuholen.

Ergebnis von 7 Versuchen:

1,4113; 1,4631; 1,4215; 1,4120; 1,4814; 1,4334; 1,4577 g CO_2

im Mittel 1,4400 g CO_2

b) Bestimmung des als Carbonat vorhandenen Kohlendioxyds.

Bei der Reaktion zersetzt das Persulfat als Säure einen Teil des vorhandenen Carbonats; andrerseits bildet sich aus dem Acetat Kohlendioxyd, so dass am Schluss eine Mischung von Carbonat und Bicarbonat neben Sulfat und nicht verbrauchtem Acetat vorliegt. Direkte Titrationen misslangen; das Methylorange wurde entfärbt. Eine Behandlung der Lösung in dem Sinne, dass durch Ansäuern und Luftdurchsaugen das Kohlendioxyd ausgetrieben wurde, während die Essigsäure zurückblieb, gab schwankende Werte. Darum wurde die Lösung (man kann die von a) stammende verwenden) mit Bariumchlorid heiss gefällt, der Niederschlag aus Bariumcarbonat und Bariumsulfat abgesaugt, ausgewaschen, in Wasser aufgeschlemmt, mit überschüssiger gemessener n. Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und endlich mit n. Natronlauge zurücktitriert.

Ergebnis von 3 Versuchen (jeweils mit der Hälfte der Gesamtlösung):

5,16; 5,19; 5,32 cm³ n. HCl (Titer 1,001)

entspricht 0,7138; 0,7180; 0,7360, im Mittel 0,7226 g Kaliumcarbonat.

Angewandt	3,4552 g K_2CO_3
noch vorhanden . . .	0,7226
verschwunden	2,7326 g K_2CO_3, entsprechend 0,8700 g CO_2.

c) Bestimmung des unverbrauchten Acetats.

Die Reaktionsflüssigkeit wird in der Kälte mit sirupförmiger Phosphorsäure versetzt, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht, und, nach dem Vertreiben des gelösten Kohlendioxyds durch einen Luftstrom, nochmals mit Phosphorsäure versetzt; dann wurde destilliert, und die Essigsäure im Destillat titrimetrisch bestimmt.

---

[1]) In Wirklichkeit wird weniger als eine Molekel Acetat auf ein Atom Sauerstoff verbraucht.

Ergebnis von 4 Versuchen:

11,00 cm³; 11,10 cm³ n. NaOH (Titer 1,009); 10,90; 10,60 cm³ n. NaOH (Titer 1,001)
entspricht 11,103; 11,204; 10,911; 10,611
im Mittel 10,956 cm³ n. NaOH oder 1,0751 g Kaliumacetat.

Angewandt . . . . . 2,455 g $KOOC \cdot CH_3$
unverbraucht 1,0751
verbraucht also . . . 1,3799 g $KOOC \cdot CH_3$ oder 56,2% der vorhandenen Menge.

Dieses Ergebnis beweist, dass bei der Oxydation mehr als 1 Sauerstoffatom auf eine Molekel Acetat verbraucht wird; ausserdem entweicht freilich auch etwas Sauerstoff unverbunden, so dass wir das Verhältnis Sauerstoff : Acetat nicht direkt bestimmen konnten.

d) Die Bestimmung des nach dem Versuch noch vorhandenen Persulfats

mit Hilfe einer titrierten Eisen(II)sulfatlösung in Kohlendioxydatmosphäre ergab, dass kein Persulfat mehr nachzuweisen ist[1]).

e) Bestimmung der Gase ausser Kohlendioxyd.

Unter Benützung der zweckentsprechend abgeänderten Apparatur von a) wurden die entwickelten Gase in einem kleinen, mit Kalilauge beschickten Gasometer aufgefangen und am Schluss mit Hilfe von Kohlendioxyd der Rest der Gase übergetrieben. Es wurden nun bestimmt:

Äthylen durch Absorption in der Brompipette;
Sauerstoff durch Absorption mit alkalischem Natriumhyposulfit;
Kohlenoxyd durch Absorption in ammoniakalischer Kupfer(I)chloridlösung;
Methan durch Explosionsanalyse.

Äthan wurde nicht gefunden; bei der Explosion erwies sich das Volumen des entstehenden Kohlendioxyds (11,2 cm³) als gleich gross wie das des angewandten Gases (11,0 cm³), und die Kontraktion als das Doppelte (21,8 cm³) des angewandten Gases.

	C_2H_4	1,0	O_2	2,0	CO	6,0	CH_4	75,2	Gesamtvol.	84,2 cm³
	„	1,4	„	2,0	„	5,8	„	81,2	„	90,4 cm³
Mittel (22°, 735 mm)		1,2		2,0		5,9		78,2		
umger. (0°, 760 mm)		1,09		—		5,39		71,43 cm³		
umger. in g		0,0014		—		0,0067		0,0512 g		

f) Bestimmung von Methylalkohol.

Um den mit den Gasen während der Reaktion entweichenden Methylalkohol aufzuhalten, wurde ein mit Glasperlen gefülltes und mit etwas Wasser beschicktes Reagenzglas vorgelegt. Nach dem Schluss des Versuchs wird die Lösung im Kolben nach Zugabe des Reagenzglasinhaltes angesäuert und Portionen von 10 cm³ abdestilliert. Der Methylalkohol steckt in der ersten und zweiten Portion. Er wird kolorimetrisch nach *Denigès* und *Fellenberg*[2]) durch Oxydation mit Permanganat und Färbung des erhaltenen Formaldehyds mit fuchsinschwefliger Säure bestimmt.

0,0340 . . . 0,0344 g $CH_3 \cdot OH$
im Mittel . . 0,0342 g $CH_3 \cdot OH$

g) Bestimmung der Bernsteinsäure.

Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Salzsäure kräftig angesäuert, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und dann im *Soxhlet*-Apparat 15 Stunden lang mit Äther extrahiert.

0,20 . . . . 0,18 g $C_4H_6O_4$
im Mittel . . 0,19 g $C_4H_6O_4$

[1]) Die Zerstörung des Methylorange (s. o.) deutet darauf, dass vielleicht doch noch ein Restchen vorhanden war. [2]) Mitt. **20**, 42 (1929).

Auf Grund dieser Bestimmungen ergibt sich nun folgende Bilanz der Oxydationsversuche:

Verbraucht sind 1,3799 g $KOOC \cdot OH_3$ (statt 2,4532 g, oder also 56,2% der ber. Menge)
Gefunden wurden 1,4400 g CO_2
davon stammen 0,8700 g aus den verbrauchten 2,7326 g K_2CO_3.
somit 0,5700 g aus 1,3799 g $KOOC \cdot CH_3$.

Diese könnten bei Abspaltung von 1 Kohlendioxyd 0,6187 g CO_2 liefern; Ausbeute 92,13%. Zählt man zu dem frei entweichenden Kohlendioxyd noch dazu die in 0,19 g Bernsteinsäure als Carboxylgruppen steckenden 0,1418 g, so erhalten wir im ganzen 0,7118 g, die Ausbeute beträgt somit 115%.

Um die Ausbeute der übrigen Produkte auszuwerten, rechnen wir sämtliche Verbindungen auf Kohlenstoff um; dann entspricht die Methylgruppe der 1,3799 g Kaliumacetat 0,1686 g C. Gefunden wurden

als C_2H_4	0,0014 g	0,0013 g C
als CO	0,0067 g	0,0028 g C
als CH_4	0,0512 g	0,0384 g C
als $CH_3 \cdot OH$	0,0342 g	0,0128 g C
als $C_4H_6O_4$	0,19 g, aber nur 2 C-Atome gerechnet.	0,0387 g C
		0,0940 g C

so dass bloss 55,75% der Methylgruppen des verbrauchten Acetats nachgewiesen wären. Bezieht man indes die Ausbeute auf den Gesamtkohlenstoffgehalt des Acetats, 0,3372 g C, so beträgt sie mit 0,0940 g in Form von sauerstoffärmeren Kohlenstoffverbindungen zuzüglich 0,1941 g aus den 0,7118 g Kohlendioxyd zusammen 0,2881 g, oder 85,44% des Eingebrachten; wenn man in die Bilanz den Höchstwert der Bestimmungen a) einsetzt, so gestaltet sich die Rechnung noch etwas günstiger, 88,8%. Angesichts des Fehlens zuverlässiger gravimetrischer Bestimmungsmethoden für die meisten Produkte ist das Ergebnis annehmbar, immerhin könnten uns noch einzelne Oxydationsprodukte[1]) entgangen sein. Der Überschuss der Ausbeute an Kohlendioxyd und der Minderbetrag der Ausbeute an Abkömmlingen der Methylgruppe beweist, dass ein Teil des Methyls der Essigsäure bis zu Kohlendioxyd oxydiert worden ist; man kann ihn auf ein Drittel schätzen.

Sucht man an Hand obiger Zahlen ein Bild über den Verlauf der Oxydation zu gewinnen, unter Berücksichtigung der Annahme, dass dem Methan als Reduktionsprodukt ein Oxydationsprodukt entsprechen müsse, so wären zunächst Methylalkohol und Äthylen auszuschalten; sie sind normale Produkte der Zersetzung von Essigpersäure[2]). Diese entsteht bei der Oxydation des Acetats, indem

[1]) *Rud. Schreiner*, Z. El. Ch. **36**, 953 (1930), bekam aus Essigsäure bei elektrolytischer Oxydation Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Formaldehyd und Ameisensäure; *E. Baur*, Z. El. Ch. **37**, 254 (1931), wies ausserdem noch Spuren von Weinsäure (neben Bernsteinsäure) nach. Wir haben nach diesen Stoffen gefahndet, konnten sie aber nicht nachweisen. [2]) *Fr. Fichter* und *Werner Lindenmaier*, Helv. **12**, 567 (1929).

das zunächst gebildete Di-acetyl-peroxyd in alkalischer Lösung rasch verseift wird. Der wirklich gefundene Methylalkohol gibt aber nur das Minimum der auf diesem Reaktionsweg verschwundenen Essigsäure an, denn der Methylalkohol wird wohl teilweise weiterer Oxydation anheim gefallen sein. Dann fällt als möglicher Anhaltspunkt die Übereinstimmung des Kohlenstoffgehaltes des Methans mit dem des Kohlenwaserstoffrestes der Bernsteinsäure auf; man könnte einen Zusammenhang zwischen den beiden vermuten und eine Gleichung auf Grund der Beziehung $2\ CH_4 : C_2H_4(COOH)_2$ ableiten:

$$4\ CH_3{\cdot}COOH + O = 2\ CH_4 + C_4H_6O_4 + 2\ CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

Durch eine derartige Annahme würde Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt der Essigsäure die Reduktion des Methyls zu Methan ermöglichen. Indes kommen in dieser Gleichung 4 Essigsäuremolekel auf 1 Sauerstoffatom, während in Wirklichkeit ca. 1,7 Sauerstoffatome von 1 Molekel Essigsäure verbraucht wurden. Wir werden in den nächsten Abschnitten sehen, dass sich Gleichung (3) nicht bewährt hat.

3. Oxydation von Acetaten mit Persulfat in saurer Lösung.

Die Reaktion von *C. Moritz* und *R. Wolffenstein*[1]) wurde für die Bestimmung der verschiedenen Produkte angesetzt mit je 3 g Eisessig (2 Mol), 6,76 g Kaliumpersulfat (1 Mol) und 7,5 cm³ Wasser; hiebei ist die Menge des Persulfats für die gegebene Menge von Essigsäure nur halb so gross als beim Versuch in alkalischer Lösung. Demgemäss wird von der angewandten Essigsäure ein geringerer Teil angegriffen.

Die einzelnen Bestimmungen wurden wie im Abschnitt 2 ausgeführt und ergaben für freies Kohlendioxyd 0,5066 g; bei der Essigsäurebestimmung verbrauchte die nach der Reaktion noch vorhandene, bei der Destillation mit Phosphorsäure übergehende Essigsäure 39,40 cm³ n. Natronlauge (Titer 1,001), entsprechend 2,3675 g $C_2H_4O_2$, wonach von den angewandten 3,0030 g 0,6355 verbraucht sind (statt 1,5011, wenn auf 1 $CH_3{\cdot}COOH$ 1 $K_2S_2O_8$ käme; es treffen also 2,3 Sauerstoffatome auf 1 Essigsäuremolekel unter der allerdings unzutreffenden Voraussetzung, dass kein Sauerstoff als Gas entwickelt wurde und so der Oxydation verloren ging.)

An Gasen (ohne Kohlendioxyd) wurden 52,0 cm³ entwickelt, worin 0,4 cm³ Sauerstoff und 9,4 cm³ Kohlenoxyd enthalten waren; der Rest, 42,0 cm³, war sozusagen reines Methan, dessen Bildung *C. Moritz* und *R. Wolffenstein* nicht beachtet haben. 11,4 cm³ Kohlenwasserstoff ergaben, mit Sauerstoffüberschuss explodiert, 21,8 (statt 22,8) cm³ Kontraktion und 9 (statt 11,4) cm³ Kohlendioxyd. Äthan konnten wir nicht nachweisen; *M. A. Gordon*'s Versuchsansatz ist etwas verschieden von dem hier angewandten.

Bilanz:

Verbrauchte Essigsäure 0,6355 g, entsprechend . . .	0,2541 g C
Gefunden 0,5066 g CO_2, entsprechend	0,1382 g C
„ 42 cm³ CH_4 (19°, 741 mm)	0,020 g C
„ 9,4 cm³ CO (19°, 741 mm)	0,0045 g C
„ 0,2301 g $C_4H_6O_4$	0,0935 g C
	0,2562 g C

[1]) B. **32**, 2534 (1899).

Die Bestimmungen ergaben demnach ganz wenig zu viel (100,8%) Produkte. Zum direkt gefundenen Kohlendioxyd kommt noch das der Bernsteinsäure entsprechende, 0,194 g, so dass sich als Gesamtmenge 0,7006 g CO_2 ergeben. Die Ausbeute an Kohlendioxyd erreicht somit 150,5% der aus der Carboxylgruppe der Essigsäure berechneten, also ist hier die Methylgruppe der Essigsäure etwa zur Hälfte in Kohlendioxyd verwandelt worden. Andrerseits entspricht die Zahlenbeziehung zwischen Methan und Bernsteinsäure dem Verhältnis von 1 Methan-Kohlenstoff auf 3 Äthylenkohlenstoffatome (dabei wird nur die Hälfte von 0,1058 = 0,0529 g C gerechnet) oder 2 Methanmolekel auf 3 Bernsteinsäuremolekel, und die Gleichung (3) müsste umgeformt werden zu

$$8\ CH_3{\cdot}COOH + 3\ O = 2\ CH_4 + 3\ C_4H_6O_4 + 2\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad (4)$$

Die Nichtübereinstimmung der Gleichungen (3) und (4) spricht nicht zu Gunsten der Auffassung, dass Methanbildung und Bernsteinsäurebildung miteinander verknüpft sind. Auch ist in Gleichung (4) dem wirklichen Sauerstoffverbrauch noch immer nicht genügend Rechnung getragen.

4. Oxydation von Acetaten mit Persulfaten in alkalischer Lösung mit Überschuss von Persulfat.

Wir haben durch die bisherigen Versuche festgestellt, dass sowohl in saurer als in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von Persulfat auf Essigsäure bzw. Acetat neben anderen Produkten gleichzeitig Methan und Bernsteinsäure entstehen, und haben einen Zusammenhang in der Bildung dieser beiden Stoffe gesucht. Dabei ergaben sich allerdings für die beiden Oxydationsmethoden verschiedene Mengenverhältnisse von Methan und Bernsteinsäure.

Bei der bisherigen Versuchsanordnung fand sich am Ende der Oxydation stets noch unverbrauchte Essigsäure bzw. unverbrauchtes Acetat vor, während das Persulfat verschwunden war; es war also ein Überschuss an Essigsäure vorhanden. Wir wählten nun eine Anordnung, bei der gerade umgekehrt das Persulfat im Überschuss ist und bleibt, und bestimmten dabei das Verhältnis von Methan zu Bernsteinsäure.

Der vierfach durchbohrte Stopfen des Reaktionskolbens trug ein Gaseinleitungsrohr zum Durchleiten von Kohlendioxyd während des ganzen Versuchs, ferner zwei Tropftrichter, und ein durch einen Rückflusskühler geführtes Gasableitungsrohr, das in ein mit Kalilauge beschicktes Gasometer mündete. Nachdem die Luft völlig verdrängt war, liess man aus dem ersten Tropftrichter eine Mischung von Kaliumpersulfat- und Kaliumcarbonatlösung in den auf dem Wasserbad erhitzten Kolben fliessen, während aus dem zweiten Tropftrichter eine mit Erioglaucin A gefärbte Kaliumacetatlösung hinzutrat. Das blaue Erioglaucin A wird durch Oxydationsmittel rot bzw. in verdünnter Lösung gelb gefärbt[1]); wenn man jede vorübergehend auftretende Blaufärbung sofort durch Zusatz von mehr Persulfatmischung entfärbt, so ist stets Persulfat im Über-

[1]) *J. Knop*, Z. analyt. Ch. **77**, 111 (1929).

schuss. Man hätte sich z. B. vorstellen können, dass Acetat zu Di-acetyl-peroxyd oxydiert wird, das seinerseits in Kohlendioxyd und Methylradikale zerfiele, die nun, auf überschüssige Essigsäure einwirkend, Bernsteinsäure und Methan ergeben würden.

$$2\ CH_3 + 2\ CH_3 \cdot COOH = 2\ CH_4 + C_4H_6O_4 \qquad (5)$$

Damit wären die durch Gleichung (3) postulierten Mengenverhältnisse von Methan und Bernsteinsäure erfüllt. Bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung trifft aber ein allfälliges aus Essigsäure entstehendes, intermediäres Oxydationsprodukt nicht mit überschüssiger unveränderter Essigsäure zusammen; so lässt sich also die der Gleichung (5) zugrunde liegende Hypothese auf ihre Brauchbarkeit prüfen.

Unter Verwendung von 2,5 g Kaliumacetat, 13,2 g Kaliumpersulfat und 7 g Kaliumcarbonat entstanden[1]) 112,4 cm³ Methan (20°, 750 mm) entsprechend 0,072 g Methan, und 0,055 g Bernsteinsäure; das Mengenverhältnis ist somit 9,67 Mol Methan auf 1 Mol Bernsteinsäure oder also es entstand nur $^1/_5$ der Bernsteinsäure, die bei den früheren Versuchen (Abschnitt 2) auf dieselbe Methanmenge entfiel.

Da somit je nach der Versuchsanordnung das Mengenverhältnis zwischen Methan und Bernsteinsäure innerhalb weiter Grenzen schwankt, glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Bildung des Methans und die Bildung der Bernsteinsäure voneinander unabhängig sind. Wir fühlen uns dazu umso mehr berechtigt, als *H. Wieland* kürzlich[2]) dargetan hat, dass Hefe unter bestimmten Bedingungen befähigt werden kann, Essigsäure zu Bernsteinsäure zu dehydrieren, ohne dass dabei Methan auftritt; die Gleichung dafür lautet also auch in unserem Fall einfach

$$2\ CH_3 \cdot COOH - 2\ H = C_4H_6O_4 \qquad (6)$$

Neben dieser Oxydation verläuft eine Reaktion, die zu Äthylen und zu Methylalkohol führt; sie beruht wie oben bemerkt, auf der intermediären Bildung von Essigpersäure und deren Zersetzung nach (7) und (8):

$$CH_3 \cdot COOOH = CH_3 \cdot OH + CO_2 \qquad (7)$$

$$2\ CH_3 \cdot COOOH = 2\ CH_2 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 = C_2H_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad (8)$$

Dazu gesellt sich nun die dritte, erst aufzuklärende Reaktion, die Bildung von Methan.

5. Versuche mit Essigpersäure.

Um die Bildung von Methan durch Oxydation der Essigsäure dem Verständnis näher zu bringen, sind wir schliesslich von einem neuen Gesichtspunkt ausgegangen, indem wir als Quelle des Methans die Essigpersäure ins Auge fassten. Bei der Oxydation von Acetat mit Persulfat in saurer Lösung ist die Bildung des Di-acetyl-peroxyds

[1]) Neben ca. 4 cm³ Kohlenoxyd und etwas grösseren Volumina von freiem Sauerstoff.

[2]) Helv. **15**, 521 (1932). Auch andere niedere Organismen vermögen Essigsäure bzw. Acetate zu Bernsteinsäure zu oxydieren, z. B. Rhizopus nigricans, *Butkewitsch* und *Fedoroff*, Bioch. Z. **207**, 302 (1929).

wahrscheinlich gemacht durch *Gordon*'s Äthansynthese; in carbonatalkalischer Lösung wird aber das Peroxyd sofort zur Persäure verseift und liefert dann nach *Fichter* und *Lindenmaier*[1]) Methylalkohol und Äthylen. Die Bildung der Persäure ist übrigens auch bei der Photolyse plausibel, denn *E. Baur* und *A. Rebmann*[2]) nehmen dort das Di-acetyl-peroxyd als Zwischenprodukt der photochemischen Äthansynthese an, und wo dieses vorkommt, ist die Bildung der Persäure durch Hydrolyse selbstverständlich möglich. Die Elektrolyse nach *S. N. Shukla* und *O. J. Walker*[3]) mit geringer anodischer Stromdichte verläuft vermutlich so, dass das Di-acetyl-peroxyd in niederer Konzentration auftritt und infolgedessen, ausser dem direkten Zerfall in Äthan und Kohlendioxyd, auch der Hydrolyse anheimfällt. Kurz, alle Versuchsbedingungen, unter denen Methan auftritt, lassen die Bildung von Essigpersäure als möglich erscheinen.

Es muss dabei betont werden, dass die Bildung von Methan aus Di-acetyl-peroxyd bei der Explosion und bei Belichtung[4]), oder durch Elektrolyse von Acetaten bei höherer Temperatur[5]) ihre Erklärung unabhängig davon in einer Zersplitterung der Äthanmolekel finden kann; andrerseits wäre auch dort eine z. B. durch die hohe Temperatur wesentlich beschleunigte Hydrolyse des Di-acetyl-peroxyds denkbar, wodurch Essigpersäure und daraus Methan entstünden[6]).

a) Die Darstellung von Essigpersäure erfolgte nach *d'Ans* und *Frey*[7]) und nach *H. Erlenmeyer*[8]). Sdp.$_{15\,mm}$ 22°. Zur Gehaltsbestimmung wurde sie mit 5-proz. Kaliumjodidlösung, die mit Essigsäure versetzt war, zusammengebracht.

0,0982 g Subst. verbrauchten 23,53 cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titer 0,9827)

$C_2H_4O_3$ Ber. O 21,04 Gef. O 18,03%

Gehalt an Persäure 85,69%.

b) Thermische Zerlegung der Essigpersäure. Die thermische Zerlegung der Essigpersäure ist schon wiederholt untersucht worden, aber mit verschiedener Fagestellung. *Fr. Fichter* und *W. Lindenmaier*[9]) haben dabei neben Methylalkohol und Äthylen (Reaktion von *Hofer* und *Moest*) gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten, aber nicht näher untersucht.

---

[1]) Helv. **12**, 993 (1929).
[2]) Helv. **5**, 238 (1922).
[3]) Faraday **27**, 35 (1931).
[4]) *O. J. Walker*, Soc. **1928**, 2040.
[5]) *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).
[6]) Es müsste noch untersucht werden, ob Di-acetyl-peroxyd vielleicht in anderer Art zerfallen kann, z. B. nach

$$\begin{matrix} CH_3\cdot COO \\ | \\ CH_3\cdot COO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_4 \\ CH_3\cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}$$

was in Analogie stände zum Verhalten des Di-jodacetyl-peroxyds; siehe später zu veröffentlichende Abhandlung.
[7]) B **45**, 1848 (1912).
[8]) Helv. **8**, 795 (1925).
[9]) loc. cit.

Wir haben in ganz ähnlicher Weise mit der kleinen Bronzebombe und mit Portionen von 0,5—0,8 g Essigpersäure gearbeitet, die Bombe vor der Explosion (im Ölbad bei 200—250°) mit Kohlendioxyd gefüllt und die Gase nach dem Abkühlen durch Kohlendioxyd vollständig in das mit Kalilauge beschickte Gasometer getrieben. Die Gasanalyse ergab die Gegenwart von Äthylen, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff (verunreinigt mit einem Rest von Luft).

Beispielsweise enthielten 47 cm³ einer Probe 10,4 cm³ C_2H_4, 1,4 cm³ O_2 (aus Luft), 12,8 cm³ CO und 6 cm³ H_2 (in der Palladiumsolpipette absorbiert); der Rest (16,0 cm³) gab, mit überschüssigem Sauerstoff explodiert, 29 cm³ Kontraktion und 12,6 cm³ CO_2; er enthielt also 12,6 cm³ CH_4 (und 3,4 cm³ Luftstickstoff).

Ist somit Methan als Produkt der thermischen Zersetzung von Essigpersäure nunmehr sicher nachgewiesen, so deutet doch die Gegenwart von Wasserstoff auf eine starke Zersplitterung der Molekel. Zu demselben Schluss führt der verkohlte Rückstand, aus dem ausser Formaldehyd (und Methylalkohol, *Lindenmaier*) kein definierter Stoff zu isolieren war. Bernsteinsäure, auf die besonders geachtet wurde, ist nicht vorhanden.

c) Zersetzung von Essigpersäure durch ultraviolettes Licht.

Die Essigpersäure wurde in Portionen von 1 cm³ im inneren verbreiteten Rohr eines Quarzglaskühlers[1]) den Strahlen der Quarzglas-Quecksilberdampf-Lampe ausgesetzt. Während der fünfstündigen Belichtung wurde ein Luftstrom oder ein Kohlendioxydstrom durchgesandt. Beim Arbeiten im Luftstrom lässt sich Kohlendioxyd reichlich nachweisen.

Nachweis von Methan: 1 cm³ CH_3·COOOH, 5-stündige Belichtung, CO_2-Strom.

I. Gesamtgasmenge	30 cm³; darin	1,2 cm³ C_2H_4	3,2 cm³ O_2	2,2 cm³ CO	
II. „	26 cm³; „	2,4 cm³ „	2,2 cm³ „	1,8 cm³ „	
Zur Explosion	10,2	11,2	8,6	10,4 cm³	
Kontraktion (K)	11,4	13,0	15,6	19,6	
CO_2 (A)	5,8	6,2	6,4	9,0	
$\frac{K}{A}$	1,96	2,09	2,4	2,1	Ber. f. CH_4 2,0

Diese Analysen beweisen, dass Methan als Produkt der Belichtung von Essigpersäure entstand, und die oben ausgesprochene Vermutung, dass bei der Photolyse von Uranylacetat Essigpersäure als Zwischenprodukt auftritt, erfährt damit eine wesentliche Stütze.

Hier zeigt sich nun mit aller Schärfe die Schwierigkeit des Verständnisses dieser Reaktion; Methan kann aus Essigpersäure nur entstehen, wenn ein gleichzeitig an anderen Reaktionsteilnehmern leicht verlaufender Oxydationsvorgang Sauerstoff bindet. Darum durchforschten wir den Rückstand der Photolyse von 52 Portionen à 1 cm³ Essigpersäure und fanden darin Methylalkohol, Essigsäure-methylester und Formaldehyd, aber weder Glykolsäure noch Glyoxylsäure. Beim Erhitzen eines beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterbleibenden Sirups (0,57 g; darin steckten aber auch Antimonverbindungen aus den vom ultravioletten Licht stark angegriffenen Gummischläuchen) mit konz. Schwefelsäure und Resorcin auf 195°

[1]) Apparat siehe *Fr. Fichter* und *Albert Schnider*, Helv. **13**, 1430 (1930).

bekommt man die Succineinreaktion, doch möchten wir gar nicht darauf pochen. Auf jeden Fall war Bernsteinsäure in krystallisierter Form nicht isolierbar.

Es sind viele Stoffe als Oxydationsprodukte der Essigsäure denkbar, ausser Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure auch noch Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure. Die drei letztgenannten werden aber ihrerseits durch ultraviolettes Licht zersetzt[1]); wir haben uns durch eigene Versuche davon überzeugt, dass sie namentlich bei Gegenwart von Essigpersäure im Licht der Quecksilberdampf-Lampe rasch verschwinden; ebenso verhält sich Oxalsäure. Diese Stoffe wären demnach als Oxydationsprodukte, die dem Reduktionsprodukt Methan entsprechen würden, bei Belichtungsversuchen nicht nachweisbar. Gefunden haben wir neben Methan immer nur Formaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; man kommt so zu der Gleichung (9) als einer möglichen Hypothese

$$2\ CH_3 \cdot COOOH = CH_4 + CH_2O + 2\ CO_2 + H_2O \qquad (9)$$

doch entspricht die nachgewiesene Menge Formaldehyd bei weitem nicht der geforderten. Bei der Oxydation mit Persulfat ist selbstverständlich Formaldehyd im Endprodukt nicht mehr aufzufinden. Will man die Gleichung von der Essigsäure her entwickeln, so wäre zu schreiben

$$2\ CH_3 \cdot COOH + 2\ O = CH_4 + CH_2O + 2\ CO_2 + H_2O \qquad (10)$$

wobei unter Annahme der Weiteroxydation des Formaldehyds eine Gleichung (11) herauskommt

$$2\ CH_3 \cdot COOH + 4\ O = CH_4 + 3\ CO_2 + 2\ H_2O \qquad (11)$$

die dem wahren Sauerstoffverbrauch[2]) entspricht.

6. Elektrolyse von Kaliumacetat mit niedriger Stromdichte.

(nach *Shukla* und *Walker*).

Wir überzeugten uns, dass eine Lösung, die in Bezug auf Kaliumacetat und in Bezug auf freie Essigsäure je 3,5-n. ist, an einer 50 cm^2 grossen Platinanode mit 0,075—0,10 Amp. (Stromdichte 0,0015 bis 0,002 Amp./cm^2) ein Gasgemisch liefert, das reich ist an Methan.

Das Verhältnis von Kontraktion zu CO_2 war in 6 Analysen (aus drei verschiedenen Perioden der Elektrolyse stammend) 1,7, entsprechend einem Gemenge von 3 Vol. Methan auf 1 Vol. Äthan (Verhältnis Kontraktion : CO_2 für CH_4, Ber. 2; für C_2H_6, Ber. 1,25); *Shukla* und *Walker* fanden bei einer vor kurzem publizierten Untersuchung[3]) im günstigsten Fall 5 Vol. Methan auf 1 Vol. Äthan.

Die Durchforschung des Elektrolyten nach Bernsteinsäure oder anderen Oxydationsprodukten der Essigsäure, die dem Reduktionsprodukt Methan entsprechen würden, ergab indes nur eine minimale

[1]) Vgl. *Berthelot* und *Gaudechon*, C. r. **152**, 262 (1911), Photolyse der Bernsteinsäure; *Spoehr*, Bioch. Z. **57**, 104 (1914), Photolyse der Äpfelsäure; *Ciamician, Silber*, B. **46**, 1560 (1913) u. A., Verhalten der Weinsäure am Sonnenlicht.

[2]) Bei der Oxydation von Essigsäure mit Kaliumpersulfat, vgl. S. 1061.

[3]) Faraday **27**, 722 (1931).

Menge einer gelblich-weissen, platinhaltigen Substanz, die sich während der Elektrolyse an der Anode als hauchfeiner Überzug gezeigt hatte.

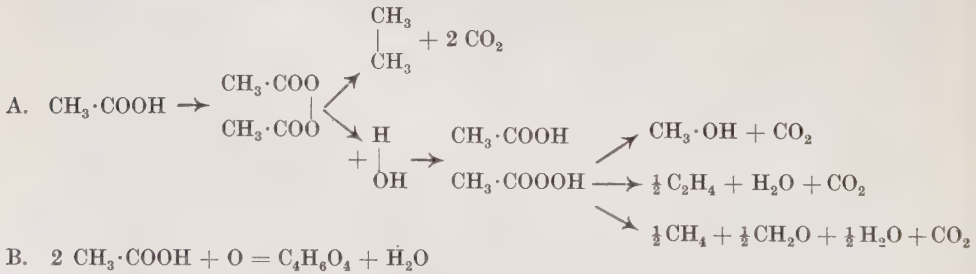
Aber auch hier muss derselbe Einwand erhoben werden wie bei den Belichtungsversuchen: wenn sich Bernsteinsäure (oder Äpfelsäure, oder Weinsäure) intermediär bilden, so könnten wir sie am Schluss des Versuches nur nachweisen, wenn sie ihrerseits gegen die Oxydationswirkung der Anode beständig wären.

Das trifft aber z. B. für Bernsteinsäure (die beständigste der genannten Säuren) nicht zu. Von 1,0 g Bernsteinsäure, die in einer Lösung von 51 g Kaliumacetat, 31 g Eisessig und 150 cm^3 Wasser 62 Stunden lang mit der oben genannten Stromdichte elektrolysiert wurden, fanden sich am Schluss des Versuchs nur noch 0,12 g, die Bernsteinsäure wurde trotz des grossen Überschusses von Essigsäure stark angegriffen. *E. Baur*[1]) hat durch Farb- und Fluoreszenz-Reaktionen die Bildung von Weinsäure und Bernsteinsäure aus Essigsäure durch Elektrolyse nachgewiesen; aber es kann sich nach unserer Überzeugung immer nur um Spuren handeln, weil diese Säuren, sobald sie in höherer Konzentration vorliegen, vom Anodensauerstoff zerstört werden.

So empfiehlt es sich offenbar, einstweilen auch für die elektrolytische Methanbildung die durch Gleichung (9) ausgedrückte Arbeitshypothese anzunehmen; den darin postulierten Formaldehyd hat z. B. *Schreiner*[2]) als Oxydationsprodukt der Essigsäure nachgewiesen. Dass man ihn nicht in richtiger Ausbeute erhält, ist bei seiner Oxydierbarkeit an der Anode begreiflich.

7. Zusammenfassung.

Um das Verhalten der Acetate bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat zu erklären, nehmen wir an, dass in erster Linie Di-acetylperoxyd entsteht, das teilweise (in saurer Lösung) unter Bildung von Äthan zerfällt, das aber zum grössten Teil hydrolysiert wird zu Essigpersäure. Diese ihrerseits kann nach 3 verschiedenen Richtungen reagieren, unter Bildung von Methylalkohol, unter Bildung von Äthylen, und unter Bildung von Methan (neben Formaldehyd) (A). Unabhängig von den genannten Reaktionen findet die oxydative Verknüpfung bzw. Dehydrierung zweier Essigsäuremolekeln zu Bernsteinsäure statt (B). Das Reaktionsschema lautet demnach



B. $2\ CH_3{\cdot}COOH + O = C_4H_6O_4 + H_2O$

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

und zwar gilt die obere Hälfte A für die Oxydation von Essigsäure und Acetaten mit Persulfat, für ihr Verhalten an der Anode, und für die Photolyse von Uranylacetat. Die untere Hälfte B ist bisher in erheblichem Betrag nur durch die Oxydation mit Persulfat verwirklicht worden[1]).

[1]) Wir haben auch geprüft, ob Di-acetyl-peroxyd sich in die isomere Bernsteinsäure umlagern lässt, was Hr. Prof. Dr. *J. v. Braun* gelegentlich einer Diskussion als Möglichkeit erörterte; bisher ist uns die Umlagerung z. B. mit Schwefelsäure nicht geglückt.

La formazione di joduro di metilene per ossidazione dell'acido jodoacetico e reazioni analoghe

1. Introduzione.

F. Kaufler e *C. Herzog*[1]), allorchè per elettrolisi dello jodoacetato di sodio ottennero fra altri prodotti lo joduro di metilene, considerarono la reazione dal punto di vista della formazione di radicali liberi a partire dagli anioni privati della loro carica e formularono il procedimento, che ha luogo con separazione di jodio (per l'acido jodoacetico come per l'acido bromoacetico, che si comporta in modo analogo) nel seguente modo

$$\begin{array}{ll} XCH_2\cdot COO & \longrightarrow \quad X_2,\ CO_2,\ O_2,\ HX \\ XCH_2\cdot COO & \longrightarrow \quad XCH_2 + CO_2 \\ XCH_2 + X & \longrightarrow \quad CH_2X_2 \end{array} \qquad (1)$$

Ora, due anni fa, *Georg Panopoulos* e *Ant. Petzetakis*[2]) trovarono che la formazione di joduro di metilene ha luogo più facilmente per ossidazione col persolfato di potassio; il rendimento raggiunge secondo questi autori il 98%. Essi non danno però nessuna esplicazione della reazione.

Si potrebbe cercare di formulare un'equazione

$$2\,CH_2J\cdot COOH + 2\,O = CH_2J_2 + CH_2O + 2\,CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

secondo la quale occorrerebbe 1 g. mol. di persolfato di potassio per 1 g. mol. d'acido jodoacetico.

Le proporzioni impiegate da *Panopoulos* e *Petzetakis* di 10 g. d'acido jodoacetico e di 12 g. di persolfato potassico non rispondono esattamente a questa equazione, in quanto che 1 g. at. d'ossigeno richiederebbe 14,53 g. di persolfato di potassio per 10 g. d'acido jodoacetico, mentre i 12 g. impiegati forniscono soltanto 0,826 g. at. d'ossigeno.

Il rendimento, riferito al contenuto in jodio del materiale di partenza, può raggiungere al più 7,203 g. di joduro di metilene a partire da 10 g. d'acido jodoacetico; se però tale rendimento si riferisce alla quantità di persolfato realmente impiegata e all'equazione (2), dovrebbero formarsi al massimo solo 5.94 g. di joduro di metilene; *Panopoulos* e *Petzetakis* ne ottennero 6.88 g., cioè 95.5% del rendimento massimo riportato per primo.

La formazione di joduro di metilene ci presenta nuovamente un caso[3]) in cui un'ossidazione per mezzo del persolfato genera gli stessi prodotti che si hanno dall'elettrolisi; io ho perciò voluto studiare accuratamente la reazione sotto diversi punti di vista, esaminando

[1]) B. **42**, 3858 (1909).

[2]) Ch. Z. **54**, 310 (1930).

[3]) cfr. „Die Oxydation von Essigsäure und Acetat mit Persulfat." *Fr. Fichter* und *Leandro Panizzon*, Helv. **15**, 996 (1932).

anche il comportamento dell'acido cloroacetico. I resultati di queste indagini, nonostante qualche discordanza, rischiarono in modo sufficiente questo problema.

2. *Ossidazione dell'acido jodoacetico* secondo *Panopoulos.*

10 g. d'acido jodoacetico vennero mescolati con una soluzione di 12 g. di persolfato potassico in 100 cm^3 d'acqua e scaldati a 85°, in un pallone con refrigerante a riflusso, per 6—7 ore, cioè fino a cessazione completa dello sviluppo dei gas, talvolta alquanto vivace. L'olio, formatosi al fondo e colorato in bruno per lo jodio, viene separato, trattato con tiosolfato di sodio e soda caustica, lavato ed essiccato; p. f. + 2°, p. eb. 180—183°. Rendimento 6,05 g. Nella soluzione acquosa si è trovato un po' di formaldeide, non però alcool metilico. La soluzione venne poi acidificata fortemente con acido cloridrico, evaporata a secco ed estratta con etere in un apparecchio di Soxhlet; si ottennero così 0,47 g. d'acido succinico (di cui *Panopoulos* non ha fatto cenno); tale acido diede dopo parecchie ricristallizzazioni il p. f. 182—183°.

4,190 mg. sost. diedero 6,210 mg. CO_2 e 1,970 mg. H_2O
3,935 mg. sost. diedero 5,810 mg. CO_2 e 1,875 mg. H_2O

$C_4H_6O_4$	calc. C 40,66	H 5,12%	
	trov. „ 40,42; 40,26	„ 5,26; 5,33%	

Nei gas sviluppatisi attraverso il refrigerante si trovò in un'esperienza a parte solo anidride carbonica, nessun idrocarburo nè saturo nè non saturo, nè ossido di carbonio.

Se si cerca di spiegare i rendimenti dei prodotti ottenuti dalla reazione per mezzo dell'equazione (2), i 12 g. di persolfato di potassio corrisponderebbero a 5,94 g. di joduro di metilene, per cui occorrono 8,25 dei 10 g. d'acido jodoacetico; furono in effetto ottenuti 6,05 g. di joduro di metilene (greggio), in buona concordanza col rendimento calcolato.

Si presenta ora la questione, in che modo si formi l'acido succinico, e se la sua formazione sia in relazione colla reazione principale. Dato che secondo l'equazione (2) la quantità insufficiente di persolfato lascia intatti 1,75 g. d'acido jodoacetico, potrebbero formarsi da questo per sottrazione di jodio 0,55 g. d'acido succinico; ottenuti 0,47 g. (85,4 %). Ma in qual modo può lo jodio venir sottratto dall'acido jodoacetico? Basandosi sul fatto, che l'acido succinico può ad es. formarsi dall'acido bromoacetico con polvere d'argento a 130° secondo *Steiner*[1]), oppure l'estere dell'acido succinico dall'estere metilico dell'acido bromoacetico con magnesio secondo *Spencer* e

[1]) B. **7**, 184 (1874).

Crewdson[1]) o con mercurio secondo *Vandevelde*[2]), è probabile così una formazione dell'acido succinico per riduzione[3]).

Io ho tentato di eseguire questa riduzione con formaldeide, ottenni però sempre acido acetico: nello stesso modo si comportarono riduzioni con polvere di bronzo. La riduzione porta sempre troppo lontano. Bisogna ammettere che le condizioni siano più favorevoli nel miscuglio reagente e che ogni volta una piccola parte dell'acido jodoacetico venga sottoposta a questa riduzione.

3. Ossidazione dell'acido jodoacetico con quantità variabili di persolfato di potassio.

Impiegando 1 g. mol. di persolfato potassico (14,53 g.) per 1 g. mol. d'acido jodoacetico (10 g.) secondo l'equazione (2) si formarono dopo 7 ore di riscaldamento a 85° 6,40 g. di joduro di metilene (in luogo di 7,203 g.); accanto furono trovati 0,3 g. d'acido succinico. Il rendimento in joduro di metilene è leggermente migliore in confronto a quello dell'esperimento con 12 g. di persolfato di potassio. Se si impiega invece solo la metà del persolfato, 7,25 g. per 10 g. d'acido jodoacetico, si formano ancora, 5,8 g. di joduro di metilene (corrispondenti a 81,9% del contenuto in jodio dell'acido jodoacetico) e 0,3 g. d'acido succinico.

Soltanto diminuendò la quantità del persolfato ad un quarto di quella calcolata secondo l'equazione (2) si ebbe un abbassamento considerevole del rendimento in joduro di metilene; esso diede questa volta 2,7 g. accanto a 0,4 g. d'acido succinico.

Perciò l'equazione rappresentante la formazione dello joduro di metilene si deve evidentemente formulare con 1 g. at. d'ossigeno per 2 g. mol. d'acido jodoacetico:

$$2\ CH_2J\cdot COOH + O = CH_2J_2 + 2\ CO_2 + CH_3\cdot OH \qquad (3)$$

In vero l'alcool metilico supposto qui come prodotto non fu trovato negli esperimenti con persolfato potassico; io trovai sempre solo formaldeide.

4. Perossido di-jodoacetilico e la sua decomposizione.

In base all'analogia tra l'elettrolisi e l'ossidazione con persolfato, cercai ora di stabilire se si possa considerare il perossido di-jodoacetilico o il peracido jodoacetico come prodotti intermedi della formazione dello joduro di metilene. Contro l'ipotesi del peracido come prodotto intermedio sta realmente l'osservazione che il persolfato in presenza di carbonato di potassio in eccesso, dove quindi, riferendosi alla reazione di *Hofer* e *Moest*, l'alcali dovrebbe causare l'idrolisi del perossido di-jodoacetilico, non fornisce a partire dall'acido jodoacetico nè joduro di metilene, nè acido succinico.

[1]) Soc. **93**, 1826 (1908).

[2]) Bull. acad. roy. Belgique [3], **34**, 894 (1897).

[3]) Una eliminazione di jodio per ossidazione fornirebbe acido jodico accanto ad acido succinico; non si potè trovare però nessuna traccia d'acido jodico.

a) Per la preparazione del perossido di-jodoacetilico mi servii del metodo di *H. Gelissen*[1]) ricorrendo all'acqua ossigenata e alla piridina. In un miscuglio di 11 cm³ di perossido d'idrogeno al 3% (1 g. mol.) e di 3,2 g. di piridina (4 g. mol.) raffreddato a 0° si lasciano cadere a gocce, agitando di continuo 4,1 g. (2 g. mol.) di cloruro jodoacetilico[2]) preparato di fresco. Il perossido di-jodoacetilico, che precipita sotto forma di fiocchi giallognoli, si filtra in fretta attraverso un filtro raffreddato, si spalma su un piatto poroso e si secca in essiccatore a vuoto sopra acido solforico concentrato; si volatilizza con ciò un po' di jodio libero ed il prodotto diventa bianco: p. f. 50—52°, temp. di decomposizione 70—80°. Il perossido detona vivacemente in seguito a percussione o per riscaldamento su lamina di platino. È difficilmente solubile in etere, facilmente in acetone: non si lascia conservare a lungo.

0,2970 g. sost. diedero 0,3693 g. AgJ
0,1235 g. sost. richiesero 5,60 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titolo 1,005)

$C_4H_4O_4J_2$	calc. J 68,63	O attivo 4,33%
	trov. „ 67,22	„ „ 3,65%
	Contenuto in perossido	84,3 %.

b) Una decomposizione del perossido di-jodoacetilico con formazione di joduro di metilene riesce nel miglior modo in presenza d'acqua, scaldando leggermente così da ottenere uno sviluppo regolare di gas; s'innalza infine la temperatura fino all'ebollizione. Lo joduro di metilene venne trattenuto nel pallone di decomposizione per mezzo d'un refrigerante a riflusso e la sua quantità determinata misurando con una micropipetta. L'anidride carbonica che si sviluppa viene raccolta in un piccolo apparecchio d'assorbimento a potassa caustica. L'insieme degli apparecchi, che furono riempiti dapprima con ossigeno, venne alla fine della reazione lavato con questo gas. Si trovò come prodotto gassoso oltre ad anidride carbonica soltanto un po' di ossido di carbonio (p. es. 4 cm³ partendo da 1,7319 g. di perossido di-jodoacetilico). Si potè invece isolare dalla soluzione dell'alcool metilico.

Non si trovò presenza di acido succinico, e tanto meno di acido glicolico che avrebbe dovuto formarsi per saponificazione.

Un esperimento quantitativo con 0,5470 g. di perossido di-jodoacetilico al 76,5% (corrispondenti a 0,4185 g. $C_4H_4O_4J_2$ accanto a 0,1285 g. d'acido jodoacetico) e 40 cm³ d'acqua diede 0,0440 g. CO_2, 0,132 g. CH_2J_2, 0,0254 g. $CH_3 \cdot OH$[3]) (determinato per ossidazione a formaldeide pesata dopo distillazione come esametilen-tetrammina (0,0186 g.)) e 0,1950 g. d'acido jodoacetico (oltre a quello contenuto nel prodotto).

---

[1]) Diss. 1925, pag. 45.
[2]) *E. Abderhalden* e *Guggenheim*, B. **41**, 2853 (1908).
[3]) Valore trovato un po' troppo alto.

Il bilancio dei prodotti impiegati ed ottenuti, calcolato in grammi di carbonio da:

impiegati	0,4185 g.	$C_4H_4O_4J_2$	corrispondenti a **0,0543 g. C**
ottenuti	0,132 g.	CH_2J_2	0,0059 g. C
	0,044 g.	CO_2	0,0120 g. „ (1 g. mol. CH_2J_2 su 2,03 g. mol. CO_2)
	0,195 g.	$CH_2J \cdot COOH$	0,0252 g. „
	0,0186 g.	$C_6H_{12}N_4$	0,0095 g. „
		somma	0,0526 g. C cioè 96,7% della quantità impiegata.

Da queste esperienze ne deriva il seguente schema della formazione dello joduro di metilene:

$$\begin{matrix} CH_2J \cdot COO \\ | \\ CH_2J \cdot COO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2J_2 \\ + \\ CH_3 \cdot OH \end{matrix} \quad \begin{matrix} CO_2 \\ + \\ CO_2 \end{matrix} \qquad (4)$$

Ora questo è in contraddizione coll'equazione (2), poichè là si aveva *un* atomo d'ossigeno per *una* molecola d'acido jodoacetico, in ottima concordanza però coll'equazione (3). *Un'*atomo d'ossigeno è già sufficiente per ossidare *due* molecole d'acido jodoacetico a perossido e per avviare in tal modo la formazione di joduro di metilene.

c) Decomposizione del perossido di-jodoacetilico in presenza d'acqua di jodio. La teoria dei radicali di *Kaufler* e *Herzog*[1]) presuppone che il secondo atomo dello joduro di metilene venga in certo qual modo dall'esterno; secondo essa i radicali CH_2J-, formatisi dagli anioni jodoacetati, reagiscono collo jodio liberatosi contemporaneamente. Se la decomposizione dei perossidi diacilici fornisce gli stessi prodotti ultimi dell'elettrolisi, si può allora supporre anche per esse la formazione di radicali come prodotti intermedi. Si eseguì perciò un esperimento con 1 g. di perossido di-jodoacetilico in 550 cm^3 d'acqua di jodio, che per titolazione conteneva 0,5 g. di jodio. A completa decomposizione e formazione di joduro di metilene si poterono dosare ancora nell'acqua di jodio 0,495 g. di jodio. L'intera quantità di jodio dello joduro di metilene proviene quindi dalla parte intatta della molecola dell'acido jodoacetico: nell'equazione bisogna tener conto di questo fatto.

È da accennarsi ancora per completare, che il perossido di-jodoacetilico, non dà joduro di metilene sotto l'azione dei raggi ultravioletti; qui ha luogo solamente ripristinazione d'acido jodoacetico.

5. Ossidazione dell'acido monocloroacetico con persolfato di potassio.

L'ossidazione dell'acido monocloroacetico con persolfato di potassio ha luogo in modo analogo a quella dell'acido monojodoacetico; la temperatura s'innalza da sè, una volta avviata la reazione, e lo sviluppo gassoso è molto vivace. Il cloruro di metilene, molto volatile, viene condensato con miscele refrigeranti energiche; esso bolle dopo essiccamento a 40—41°.

0,1418 g. sost. diedero 0,4803 g. AgCl

CH_2Cl_2 calc. Cl 83,49 trov. Cl 83,79%

[1]) loc. cit.

Per la determinazione quantitativa feci passare i gas dal pallone di decomposizione attraverso una piccola bottiglia di lavaggio con potassa caustica concentrata e infine in un tubo di vetro contenente calce viva esente da ioni cloro e riscaldato in un forno da combustioni.

Dopo ossidazione di 0,5642 g. d'acido cloroacetico con 1,6 g. di persolfato (vale a dire 0,99 atomi d'ossigeno per 1 g. mol. d'acido cloroacetico) durante 4 ore a bagno maria e dopo lavaggio dell'apparecchio con azoto, si lasciarono precipitare dalla calce 0,4222 g. di cloruro d'argento, corrispondenti a 0,1044 g. Cl, mentre i 0,5642 g. d'acido cloroacetico impiegati ne contenevano 0,2116 g.; il rendimento raggiunge in questo caso solo 49,3%. L'acido succinico non si forma; anche in un'esperienza in grande con 50 g. d'acido cloroacetico non se ne riscontrò nessuna traccia. Come prodotti secondari si rintraccia soltanto formaldeide. Un'ossidazione in soluzione alcalina per carbonato ebbe altrettanto poco successo come quella corrispondente per l'acido jodoacetico[1]; essa diede come unico prodotto l'acido ossalico (poichè si ebbe formazione naturalmente d'acido glicolico a partire dall'acido monocloroacetico per azione della soluzione alcalina).

6. Decomposizione del perossido di-cloroacetilico.

Il perossido di-cloroacetilico $C_4H_4O_4Cl_2$ descritto da *L. Vanino* e *E. Uhlfelder*[2]) si può preparare in modo migliore che seguendo le istruzioni dello scopritore secondo il metodo di *H. Gelissen* lasciando cadere lentamente a freddo 2,3 g. di cloruro di cloroacetile in una miscela di 10 g. d'acqua ossigenata al 3% e di 3,2 g. di piridina; esso è molto igroscopico, esplode per sfregamento colla spatola su piatto poroso. p. f. 35°; temp. di decomposizione 70—80°.

0,0464 g. sost. diedero 0,0708 g. AgCl
0,1450 g. sost. richiesero 16,5 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titolo 0,8872)

$C_4H_4O_4Cl_2$	calc. Cl 37.93	O attivo 8,56%
	trov. „ 37.75	„ „ 8,08%
	Contenuto in perossido	94,38%.

Per riscaldamento con acqua il perossido di-cloroacetilico subisce solamente saponificazione ad acido cloroacetico; anche l'acqua di cloro non s'adatta allo scopo. Neppure una decomposizione nel senso della formazione di cloruro di metilene servendosi di reattivi esenti d'acqua, cloro od acido cloridrico gassosi non ebbero alcuna riuscita. Soltanto l'acido cloridrico in soluzione acquosa dirige la decomposizione del perossido di-cloroacetilico sulla giusta via.

Per determinare il rendimento in cloruro di metilene durante questa reazione, mi servii nuovamente del tubo a calce viva riscaldato in un forno. Per assicurarmi che l'acido cloridrico gassoso non si volatilizzi e giunga così nel tubo a calce, collocai ora due bottiglie di lavaggio con potassa caustica 1 :2; oltre a ciò limitai la concentrazione dell'acido, che servì per la decomposizione, a 15% fino a 20% al più, assicurandomi mediante esperimenti in bianco che riscaldando acido cloridrico al 20% da solo, senza perossido di-cloroacetilico, alla stessa temperatura e per la stessa durata dell'esperienza non giungesse nel tubo a calce nessun composto di cloro. Anche una miscela di acido cloridrico ed acqua di cloro non cagionò nessun contenuto in cloro nel tubo a calce.

0,6146 g. di perossido di-cloroacetilico al 99,4% di contenuto in perossido furono scaldati lentamente a bagno maria con 24 –25 cm³ d'acido cloridrico al 15%. Il perossido

[1]) cfr. principio del capitolo 4.
[2]) B. **33**, 1043 (1900).

fonde dapprima, poi comincia la reazione con sviluppo di gas. Per ultimo i prodotti volatili vengono spinti nel tubo a calce mediante una corrente d'azoto. Si ottennero 0,1058 g. AgCl corrispondenti a 0,0262 g. cloro, mentre coi 0,6146 g. di perossido di-cloroacetilico erano stati introdotti 0,2331 g. di cloro. Il rendimento ammonta perciò a 11,2%. Un secondo esperimento diede 9% di rendimento. La reazione è avvenuta perciò in modo analogo a quella del perossido di-jodoacetilico; mentre però in quel caso basta l'acqua per avviarla, occorre in questo l'acido cloridrico. Quest'acido non si lascia sostituire da altri acidi, ad es. dall'acido solforico.

La formulazione è analoga a quella per il perossido di-jodoacetilico

$$\begin{matrix} CH_2Cl\cdot COO \\ | \\ CH_2Cl\cdot COO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2Cl_2 \\ CH_3\cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} \qquad (5)$$

La reazione non si manifesta però così facilmente come per il composto jodato.

Alla domanda, perchè proprio l'acido cloridrico sia necessario come medio per questo esperimento, si può rispondere con un'altra ipotesi, in relazione ad un esperimento di *H. Erlenmeyer*[1]) eseguito ricorrendo a peracido acetico e bromuro di potassio. Qui si ebbe formazione di bromuro di metile secondo

$$R{-}COOOH + HX = RX + CO_2 + H_2O \qquad (6)$$

Il perossido di-cloroacetilico potrebbe quindi venir saponificato in primo luogo a peracido cloroacetico, e questo darebbe poi con acido cloridrico, in modo del tutto analogo al peracido acetico, il cloruro di metilene.

$$CH_2Cl\cdot COOOH + HCl = CH_2Cl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (7)$$

Se si ammette una tale reazione, si viene naturalmente a rompere l'analogia tra l'ossidazione dell'acido jodoacetico e quella dell'acido cloroacetico.

7. *Peracido cloroacetico.*

Per provare esperimentalmente l'ipotesi espressa nell'equazione (7), preparai il peracido cloroacetico[2]), facendo agire 1 cm³ di perossido d'idrogeno concentrato su 2 g. d'anidride cloroacetica in presenza di 1 g. d'acido solforico concentrato raffreddando con cura. Dopo un riposo di 6 ore si distilla sotto 3,5—4 mm. di pressione; p. eb. 33—34° (con decomposizione parziale).

Preparato di fresco esplode violentemente, perde però questa proprietà dopo poche ore.

0,1340 g. sost. richiesero 23,00 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (Titolo 0,8872)

$C_2H_3O_3Cl$ O attivo calc. 14,48

„ „ trov. 12,18%

Contenuto in peracido 81,41%

Il peracido cloroacetico non fornisce cloruro di metilene nè per debole riscaldamento nè per esplosione nella bomba, nè per trattamento alla lampada a mercurio; perde invece semplicemente il suo ossigeno attivo. Altrettanto poco successo ebbero esperimenti con acido cloridrico gassoso e acquoso; ha sempre luogo ossidazione istantanea dell'acido cloridrico e il peracido è distrutto.

Evidentemente solo il perossido di-cloroacetilico è in grado di fornire il cloruro di metilene.

---

[1]) Helv. **8**, 792 (1925).

[2]) Riferendomi alle istruzioni di *J. d'Ans* e *W. Frey* B. **45**, 1848 (1912).

8. Riassunto dei risultati.

1. Per ossidazione dell'acido jodoacetico con persolfato di potassio si forma sempre oltre a joduro di metilene anche un poco d'acido succinico.

2. La formazione dell'acido succinico è indipendente dalla formazione dello joduro di metilene; essa dovrebbe essere basata sulla riduzione dell'acido jodoacetico mediante formaldeide.

3. Lo joduro di metilene si forma pure a partire dal perossido di-jodoacetilico (preparato per la prima volta) per trattamento a caldo con acqua, con rendimento superiore al 40%. *Si deve perciò ritenere il perossido di-jodoacetilico come prodotto intermedio tanto dell'elettrolisi dell'acido jodoacetico come dell'ossidazione di questo con persolfato di potassio.*

4. L'opinione sin qui ammessa, secondo la quale la preparazione elettrochimica dello joduro di metilene con formazione intermedia di radicali CH_2J - e addizione a questi di jodio, viene confutata esperimentalmente.

5. L'acido monocloroacetico dà tanto per elettrolisi *(Kaufler* e *Herzog)* come per ossidazione con persolfato potassico cloruro di metilene; il rendimento è però molto più basso che nelle corrispondenti esperienze con acido jodoacetico.

6. Il perossido di-cloroacetilico scaldato con acido cloridrico in soluzione acquosa dà cloruro di metilene.

7. Il peracido cloroacetico (preparato per la prima volta) si decompone con messa in libertà d'ossigeno oppure agisce come ossidante; esso non è evidentemente da considerarsi come prodotto intermedio della formazione del cloruro di metilene.

Curriculum vitae.

Ich, *Leandro Panizzon*, wurde am 14. August 1907 in Como (Italien) geboren als Sohn des Dr. chem. Giacomo Panizzon und seiner Gattin Elena geb. Molinari.

Ich besuchte die Primarschule in Legnano, dann das Gymnasium in Busto Arsizio, darauf das Lyzeum in Mailand. Im Juli 1925 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Universität Mailand, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Da meine Eltern nach Basel übersiedelten, betrat ich im Mai 1926 die hiesige Universität, wo ich mit dem Studium der anorganischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter begann.

Vom Sommersemester 1927 bis zum Wintersemester 1928/29 war ich Vorlesungsassistent in Experimentalchemie und in analytischer Chemie.

Ende Wintersemester 1928/29 bestand ich das anorganische und analytische Vorexamen.

Darauf studierte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe organische Chemie und war ebenfalls für das Sommersemester 1929 Vorlesungsassistent.

Während den Sommerferien 1928 und 1929 hatte ich Gelegenheit, in der Färberei und Druckerei der chemischen Fabrik vorm. Sandoz zu arbeiten.

Nach bestandenem organischen Vorexamen begann ich im April 1930 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im April 1932 ihren Abschluss fand; gleichzeitig war ich Privatassistent bis Wintersemester 1930/31, worauf ich mit dem Posten eines Unterrichtsassistenten betraut wurde.

Meine Teilexamina in Botanik (29. April 1930), in Physik (16. Dezember 1930) und in physikalischer Chemie (29. April 1931) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. A. Senn, Dr. A. Hagenbach und Dr. A. L. Bernoulli.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Universität Mailand: Bianchi, Finzi, G. R. Levi, B. Rossi.

Universität Basel: W. Altwegg, A. L. Bernoulli, P. Buchner, E. Bürki, P. Casparis, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, H. A. Schmid, A. Senn, H. Veillon.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen tiefsten Dank auszusprechen.